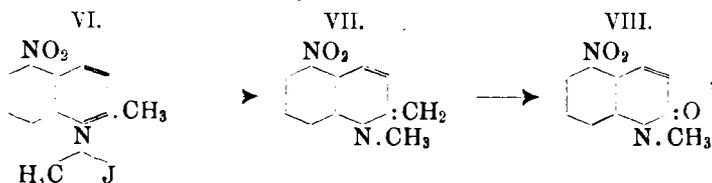


Wasser erhält man das bekannte 5-Nitro-*N*-methylchinolon¹⁾ (VIII.), das mit dem Originalpräparat verglichen und für identisch befunden wurde,



vom Schmp. 165°, in schönen, gelben Nadeln.

Dadurch ist die Structur des in Frage stehenden Nitrochinaldins als 5-Derivat endgültig festgestellt, denn das 7-Nitro-*N*-Methylchinolon²⁾, das aus dem 7-Nitroisomeren entstehen sollte, schmilzt bei 198—199°.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. Arthur Rosenheim und Richard Schnabel: Die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid auf organische, hydroxylhaltige Körper.

[V. vorläufige Mittheilung: Ueber die Molekularverbindungen
anorganischer Halogenide³⁾.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

P. Pfeiffer hat jüngst in einer interessanten Untersuchung über die Hydrolyse von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid⁴⁾ eine Reihe von Derivaten dieser Verbindungen beschrieben, die durch Hydrolyse beziehungsweise Alkoholyse aus ihnen entstehen. Er fasst sie der Werner'schen Coordinationstheorie und seinen früher gemeinsam mit A. Werner⁵⁾ ausgeführten Untersuchungen entsprechend als Uebergangsproducte zur Zinnsäure auf. Die durch Einwirkung von Zinntetrabromid auf Aethylalkohol entstehende Verbindung betrachtet er z. B. als ein Oxäthylzinntribromid, das ein Molekül Alkohol angelagert enthält, und schreibt ihm die Formel: $\text{SnBr}_3\text{O C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ z.

Seit längerer Zeit sind wir in Fortsetzung früherer Versuche über die organischen Molekularverbindungen anorganischer Halogenide,

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 175.

2) Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 89.

3) IV. Mittheilung, diese Berichte 37, 3662 [1904].

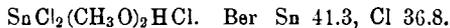
4) Diese Berichte 38, 2466 [1905].

5) Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

speciell einiger bereits als Dissertationen erschienener Arbeiten¹⁾, mit einer vergleichenden Untersuchung der Einwirkungsproducte des Zinntetrachlorids und des Titantetrachlorids auf organische Körper beschäftigt, und haben dabei Resultate erhalten, die, wie uns scheint, eine etwas andere Auffassung der von Pfeiffer beschriebenen Verbindungen zulassen. Von diesen Resultaten seien im Folgenden nur einige vorläufig mitgetheilt.

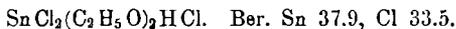
Trägt man SnCl_4 unter Kühlung in einen Ueberschuss wasserfreier Alkohole ein, so tritt zunächst eine heftige Reactionswärme auf, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet. Unter vermindertem Drucke wurde alsdann ein Theil des Alkohols abdestillirt, bis die zurückbleibende Masse eine syrupöse Consistenz annahm. Beim Abkühlen erstarrte das Reactionsgemisch zu einem Krystallbrei, der auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Die erhaltenen Körper waren wohlcharakterisirte, zum Theil luftbeständige Verbindungen. Dargestellt wurde die schon bekannte Verbindung des Aethylalkohols²⁾, wie die noch unbekanntes des Methyl- und Propyl-Alkohols. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung ganz der von Pfeiffer angegebenen Zinntetrabromid-Aethylalkohol-Verbindung; doch glauben wir ihnen aus weiter unten angeführten Gründen die Formel von Chlorhydraten zuschreiben zu müssen.

Die Methylalkohol-Verbindung besteht aus weissen Kryställchen, die an feuchter Luft zerfliessen.



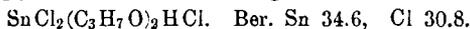
Gef. » 41.2, » 37.1.

Die Aethylalkohol-Verbindung ist etwas luftbeständiger, doch ebenfalls zerfliesslich.



Gef. » 37.5, » 34.8, 34.2.

Die Propylalkohol-Verbindung schmilzt bei 163° .



Gef. » 34.39, » 30.38.

Die Frage, ob der Entstehung dieser Reactionsproducte des Zinnchlorids die Bildung von Additionsproducten, entsprechend den Hydraten, vorangeht, glauben wir im Gegensatz zu den Angaben von Werner³⁾ und Pfeiffer bejahen zu müssen.

Bringt man nämlich in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zu Zinnchlorid die annähernd auf zwei Moleküle berechnete Menge stark ge-

¹⁾ H. Aron, Berlin 1903; L. Singer, Budapest 1903; A. Cohn, Berlin 1905.

²⁾ Frühere Literatur vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 108.

³⁾ l. c.

kühlten Alkohols, so scheidet sich, ohne dass eine Salzsäureentwicklung beobachtet wird, eine weisse Krystallmasse ab, die schnell auf Thon abgepresst und analysirt wurde. Die Werthe stimmten sehr annähernd auf die Formel: $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_5 \cdot \text{OH})$.

Ber. Sn 33.7, Cl 40.2.
Gef. » 34.1, 34.8, » 39.7, 39.3.

Eine ganz analoge Zusammensetzung mit den oben beschriebenen Verbindungen zeigte das Einwirkungsproduct von Zinntetrachlorid auf Phenol. Zu einer Lösung von zwei Mol.-Gew. Phenol in trockenem Chloroform wurde ein Mol.-Gew. Chlorid zugesetzt. Beim Kochen des Gemenges am Rückflusskühler schieden sich schöne, weisse, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. An feuchter Luft geben sie Salzsäure ab und zerfliessen; im Exsiccator sind sie beständig. Die getrocknete Substanz wurde analysirt.

$\text{SnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{HCl}$. Ber. Sn 28.9, Cl 25.7, C 35.0, H 2.67.
Gef. » 27.9, 28.2, » 24.96, » 35.1, » 3.82.

Sehr charakteristisch verläuft die Reaction zwischen Zinnchlorid und Salicylsäure oder ihren Derivaten. Zu einer am Rückflusskühler siedenden Lösung von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure in Chloroform wurde ein Mol.-Gew. Chlorid zugesetzt und unter Durchleitung von Kohlensäure so lange gekocht, bis ein fein krystallinischer, weisser Körper sich ausschied. Die erhaltene Substanz ist ausserordentlich luftbeständig, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 150° .

Die Analyse führte zur Formel: $\text{SnCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)\text{HCl}$.

Ber. Sn 23.8, Cl 21.2, C 33.6, H 2.20.
Gef. » 23.35, » 21.59, » 32.6, » 2.31.

Die Zusammensetzung dieses Stoffes ist ganz analog der der Alkohol- und Phenol-Verbindungen. Diese Thatsache veranlasst uns, für alle diese Verbindungen die Formulirung als Chlorhydrate der Annahme von Pfeiffer vorzuziehen, nach der diese letzte Verbindung die Constitutionsformel $\text{Sn} < \begin{matrix} \text{Cl}_3 \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \end{matrix} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH}) \cdot \text{OH}$ haben würde.

Es sind offenbar die beiden Moleküle Salicylsäure fester im Complex gebunden als das Eine der drei Chloratome. Aus der alkoholischen Lösung der Verbindung erhält man sie beim Einengen nicht mehr unverändert zurück; setzt man aber zu derselben einige Tropfen Pyridin hinzu, so fällt in sehr luftbeständigen Krystallen das Pyridiniumsalz der Stannidichlorsalicylsäure aus.

$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}]_2)_2 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$.

Ber. Sn 19.13, Cl 11.45, C 46.3, N 4.47, H 3.22.
Gef. » 19.10, » 11.15, » 44.37, » 3.98, » 3.58.

Unzweifelhaft lassen sich durch Einwirkung anderer Basen analoge Salze leicht darstellen. Nach diesen Beobachtungen käme dem Complex $\text{SnCl}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{CO OH}])_2$ gewissermaassen die Rolle eines amphotären Elektrolyten zu, eine Annahme, die durch ähnliche Beobachtungen bei Verbindungen des Titantetrachlorids gestützt wird.

Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid auf Salicylsäureester, die etwas anders verläuft, wird später berichtet werden. Beim Zusatze des Chlorids zu einer kochenden Lösung von Salicylamid in trockenem Chloroform erhält man ein Oel, das bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Auch hier führen die Analysen zu der Formel eines Chlorhydrates, das jedoch zwei Moleküle Salzsäure enthält.



Ber. Sn 22.14, Cl 26.44, N 5.23.

Gef. » 21.89, » 26.75, » 5.50.

Das ähnliche Verhalten des Titanchlorides mit dem Zinnchlorid ist schon vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; so hat z. B. auch W. v. Kowalevsky¹⁾ auf die Analogie bei den hydrolytischen Vorgängen hingewiesen, und schon viel früher haben König und v. d. Pfordten²⁾ sämtliche Oxychloride dargestellt, welche die Zwischenstufen zwischen TiCl_4 und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bilden. Endlich haben bei der Untersuchung der Titanchloridchlorwasserstoffsäure Rosenheim und Schütte³⁾ allerdings in nicht ganz reinem Zustande eine Verbindung isolirt, deren Formel $\text{TiCl}_3\text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ eine fast vollständige Analogie mit der jüngst von Pfeiffer beschriebenen Verbindung $\text{SnCl}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ darstellt.

Die Einwirkung von TiCl_4 auf Alkohole verläuft ganz ebenso wie die des Zinntetrachlorids, es scheiden sich nach dem Erhitzen weisse, krystallisirte Verbindungen ab. Im Jahre 1874 hat Demarçay⁴⁾ eine Verbindung des Aethylalkohols dargestellt, der er die Formel $\text{TiCl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{HCl}$ zuschrieb. Bei der Untersuchung dieser Verbindung und der des Methylalkohols haben wir bis jetzt etwas abweichende Resultate erhalten, die weiteren Prüfungen unterzogen werden. Die Propylalkoholverbindung dagegen entspricht vollständig der von Demarçay angegebenen Formel: $\text{TiCl}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{HCl}$.

Ber. Ti 16.20, Cl 24.00.

Gef. » 16.73, » 24.46.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 189.

²⁾ Diese Berichte 21, 1708 [1888].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 242. ⁴⁾ Compt. rend. 80, 51.

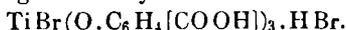
Diese Formeln sind zwar nicht den der entsprechenden Zinnverbindungen vollständig analog, sie müssen aber, wie auch hier an der Salicylsäureverbindung gezeigt werden kann, am besten als Chlorhydrate aufgefasst werden. Auch noch zahlreiche andere Körper, von denen später berichtet werden wird, rechtfertigen diese Annahme.

Eine ätherische Lösung von drei Mol.-Gew. Salicylsäure, mit einem Mol.-Gew. Chlorid versetzt, giebt in der Siedehitze eine klare, dunkelrothe Lösung, aus der sich bald prachtvolle, rothe Krystalle ausscheiden. Werden sie aus der Lösung entfernt, so geben sie sehr leicht Salzsäure ab und verwittern dabei. Die Analyse führte zu der Formel: $\text{TiCl}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4[\text{COOH}])_3 \text{HCl}$.

Ber. Ti 9.06, Cl 13.4.

Gef. » 9.36, » 13.2.

Bei Anwendung von Titan-tetrabromid an Stelle des Chloride erhält man ein analoges Bromhydrat:



Ber. Ti 7.74, Br 25.80, C 40.60.

Gef. » 7.45, » 25.85, » 38.36.

In Alkohol sind diese Körper sehr leicht löslich, können aber aus der Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ist, wie ersichtlich, der der oben angeführten Alkoholverbindungen ganz analog, sie entspricht aber auch ganz der Constitution der Reactionsproducte von Titan- und Silicium-Chlorid auf 1.3-Diketone, die zuerst W. Dilthey¹⁾ in ihrer Zusammensetzung richtig erkannt hat²⁾.

Fügt man zu den alkoholischen Lösungen dieses Chlorhydrates bzw. Bromhydrates Pyridin, so tritt eine ähnliche, allerdings weitergehende Reaction auf wie beim Zinn. Man erhält in tief gelben Krystallen ein Pyridiniumsalz, das sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und durch Wasser zersetzt wird.



Ber. Ti 9.67, C 58.20, N 5.65, H 4.03.

Gef. » 9.90, » 59.18, » 5.30, » 4.33.

In diesem Falle hat die Basis nicht nur sämmtliches Chlor des Chlorhydrates eliminirt, sondern auch ein Molekül Salicylsäure aus dem Complex entfernt; der Zusammenhang zwischen diesem Salze und dem Chlorhydrat ist hier nicht so deutlich wie bei den entsprechenden Zinnverbindungen. Das Pyridinsalz leitet sich von einer Oxytitan-disalicylsäure ab, die bereits L. Levi³⁾ beschrieben hat. Man erhält

¹⁾ Diese Berichte 36, 1595 [1903]; 37, 588 [1904].

²⁾ Vergl. Rosenheim, Löwenstamm und Singer, diese Berichte 36, 1833 [1903].

³⁾ Ann. chim. phys. [6] 25, 433.

sie nach langem Kochen aus einer benzolischen Lösung, die zwei Mol.-Gew. Salicylsäure und ein Mol.-Gew. Chlorid enthält, als einen rothen, pulverigen Körper. Durch die Analyse konnte die von Levi angegebene Formel $O:Ti(O.C_6H_4[COOH])_2$ bestätigt werden.

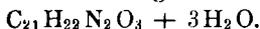
Ueber zahlreiche andere Einwirkungsproducte des Zinn-, sowie auch des Titan-Chlorids auf organische Verbindungen, die zum Theil die hier angegebenen Regelmässigkeiten bestätigen, wird später ausführlich berichtet werden.

Berlin N., 28. Juli 1905. Wissenschaftlich-chemisch. Laboratorium.

492. Amé Pictet und Max Mattisson: Ueber Strychninoxyd. (Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Durch Behandlung des Strychnins mit Wasserstoffsperoxyd konnten wir eine Reihe von Oxydationsproducten, theils basischer, theils saurer Natur erhalten. Da die Untersuchung dieser Körper, die vielleicht etwas zur Aufklärung der Constitution des Alkaloïds beitragen kann, einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchten wir heute schon über das erste Glied dieser Reihe gleich berichten, welches sich von allen übrigen durch seine schönen Eigenschaften in willkommener Weise unterscheidet.

Dasselbe entsteht, wenn man fein gepulvertes Strychnin mit ca. 10 Theilen 3 procentiger Wasserstoffsperoxydlösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Strychnin löst sich dabei langsam auf, und beim Erkalten scheiden sich grosse, farblose Prismen der neuen Verbindung aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel:



1.5356 g Sbst. verloren bei 110^0 0.1998 g. — 0.5312 g Sbst. verloren bei 110^0 0.0698 g.

$C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.36. Gef. H_2O 13.01, 13.14.

0.1791 g entwässerte Sbst.: 0.4712 g CO_2 , 0.1037 g H_2O . — 0.1330 g entwässerte Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1722 g entwässerte Sbst.: 0.4550 g CO_2 , 0.0999 g H_2O . — 0.2881 g entwässerte Sbst.: 21.8 ccm N (22^0 , 730 mm). — 0.1711 g entwässerte Sbst.: 12.8 ccm N (25^0 , 734 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 72.00, H 6.29, N 8.00.

Gef. » 71.75, 71.89, 72.06, » 6.43, 6.50, 6.45, » 8.24, 8.05.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das Strychnin. Seine sämtlichen Eigenschaften zeigen, dass er in die Klasse der Aminoxyde gehört, deren eine gute Zahl von Vertretern in verschiedenen Reihen der organischen Basen heute bekannt sind, und die